

## FLUORORESIN FORMATION FOR ABRASION WORKING AND MANUFACTURE OF WORKED FLUORORESIN BOARD

**Patent number:** JP7235743  
**Publication date:** 1995-09-05  
**Inventor:** KANETO MASAYUKI; TANAKA MUNEKAZU; KIMURA HIDETO; MORITA NAOHARU; HINO ATSUSHI  
**Applicant:** NITTO DENKO CORP  
**Classification:**  
- **international:** H05K1/03; B23K26/00; C08L27/12; C08L79/08; C09D127/12; C09D179/08; H05K1/02; H01L23/14  
- **europen:**  
**Application number:** JP19940024508 19940222  
**Priority number(s):** JP19940024508 19940222

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP7235743

**PURPOSE:** To facilitate abrasion working and to raise mechanical strength by adding a specific amount of resin having an absorption wavelength in an ultraviolet range to fluororesin. **CONSTITUTION:** The fluororesin formation is composed of resin having an absorption wavelength in an ultraviolet range and fluorine resin. 1-125 pts.wt. of resin having an absorption wavelength in the ultraviolet range is added to 100 pts.wt. of fluororesin. Besides, it contains fluororesin dispersing solution and resin solution or dispersing solution having an absorption wavelength in the ultraviolet range. The resin having an absorption wavelength in the ultraviolet range is used as an abrasion accelerator, and can be used without any particular restriction whether it is thermoplastic or thermosetting, if it has an absorption wavelength in the ultraviolet range. The use of this fluororesin formation for abrasion working makes easy and efficient fine working by abrasion possible, and it also becomes possible for an excellent mechanical strength characteristic to be fully exhibited.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-235743

(43)公開日 平成7年(1995)9月5日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 05 K 1/03  
B 23 K 26/00  
C 08 L 27/12  
79/08

識別記号 D 7011-4E  
320 E  
LGE  
LRC

F I

技術表示箇所

H 01 L 23/14

R

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-24508

(22)出願日 平成6年(1994)2月22日

(71)出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72)発明者 金戸 正行

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(72)発明者 田中 宗和

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(72)発明者 木村 英人

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(74)代理人 弁理士 高島 一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アブレーション加工用フッ素系樹脂組成物および加工フッ素系樹脂基板の製造方法

(57)【要約】

【構成】 紫外域に吸収波長を有する樹脂とフッ素樹脂よりなり、望ましくはフッ素樹脂100重量部に対して紫外域に吸収波長を有する樹脂が1~125重量部を含有してなるアブレーション加工用フッ素系樹脂組成物。このフッ素系樹脂組成物にてフッ素樹脂含有膜を形成する工程と、このフッ素樹脂含有膜に紫外線レーザを照射する工程と、必要に応じてこの紫外線レーザを照射したフッ素樹脂含有膜を硬化させる工程とを有する加工フッ素系樹脂基板の製造方法。

【効果】 微細なアブレーション加工が可能で、かつ、機械強度に優れるフッ素樹脂含有膜が成膜できる。また、基板に上記フッ素樹脂含有膜を形成するので、微細な貫通孔等を高密度に、また、効率的にアブレーション加工でき、低誘電特性かつ機械特性に優れる、小型高密度化、高機能化され、また、電気信号応答の高速化された低誘電回路基板を提供できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 紫外域に吸収波長を有する樹脂とフッ素樹脂を含有してなるアブレーション加工用フッ素系樹脂組成物。

【請求項2】 フッ素樹脂100重量部に対して紫外域に吸収波長を有する樹脂が1～125重量部を含有してなる請求項1記載のアブレーション加工用フッ素系樹脂組成物。

【請求項3】 フッ素樹脂分散液と紫外域に吸収波長を有する樹脂溶液または分散液を含有してなる請求項1記載のアブレーション加工用フッ素系樹脂組成物。

【請求項4】 フッ素樹脂粉末と紫外域に吸収波長を有する樹脂粉末を含有してなる請求項1記載のアブレーション加工用フッ素系樹脂組成物。

【請求項5】 紫外域に吸収波長を有する樹脂を膜状のフッ素樹脂に含有させてなる請求項1記載のアブレーション加工用フッ素系樹脂組成物。

【請求項6】 紫外域に吸収波長を有する樹脂が、ポリイミド系樹脂である請求項1乃至5のいずれかに記載のアブレーション加工用フッ素系樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1または2記載のフッ素系樹脂組成物にてフッ素樹脂含有膜を形成する工程と、このフッ素樹脂含有膜に紫外線レーザを照射する工程と、必要に応じてこの紫外線レーザを照射したフッ素樹脂含有膜を硬化させる工程とを有することを特徴とする加工フッ素系樹脂基板の製造方法。

【請求項8】 フッ素樹脂含有膜が、請求項3記載のフッ素系樹脂組成物を支持体に塗工した後、溶媒または分散媒を揮発させて形成されることを特徴とする請求項7記載の加工フッ素系樹脂基板の製造方法。

【請求項9】 フッ素樹脂含有膜が、請求項4記載のフッ素系樹脂組成物を加熱加圧成形して形成されることを特徴とする請求項7記載のフッ素系樹脂基板の製造方法。

【請求項10】 フッ素樹脂含有膜が、請求項5記載のフッ素系樹脂組成物にて形成されることを特徴とする請求項7記載のフッ素系樹脂基板の製造方法。

【請求項11】 フッ素樹脂含有膜中のフッ素樹脂の結晶化度が、広角X線回折法で測定して70%以上あることを特徴とする請求項7～10のいずれかに記載のフッ素系樹脂基板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アブレーション加工用に好適なフッ素系樹脂組成物および加工フッ素系樹脂基板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年の電子機器の発展にともない、回路基板の小型化、高密度化の要求により、配線基板は多層化し、配線ピッチはますます微細化してきている。この

ため、層間の導通をとるための100μm径以下の微細な貫通孔（スルーホール）を高密度で形成することが必要であり、さらに、基板を完全に突き抜けていないピットホールや溝を設けて、中間層までの導通路を形成したり、デバイスホールや位置合わせなどの付加機能をもたせるとも要求されている。このような微細で複雑な形状は、機械加工では対応しきれなくなってしまい、紫外線レーザ光などの高エネルギーームをエネルギー制御して照射し、絶縁材料の紫外線吸収によって分解させるアブレーションによる穿孔方法などが用いられるようになってきている。

【0003】 また、回路基板には、電気信号の応答の高速化も要求されており、配線設計や導電材料、絶縁材料の構成によって回路基板のインピーダンス特性を制御し、電気信号のクロストークを避けることが必要になっている。特に高速分野の回路基板では、絶縁材料に比誘電率の低いフッ素系樹脂が用いられており、シート状のフッ素系樹脂と導電配線を何層にも重ねて多層回路基板として形成されている。さらに、上記層間の導通には、従来の回路基板の形成方法にも用いられている通り、上記フッ素樹脂にパンチングなどの機械加工で導通路形成用の貫通孔を形成し、この貫通孔の内壁に導電物を付着させたり、貫通孔を導電物で充填するなどして、貫通孔の開口両端の配線を電気接続する方法がとられている。

【0004】 【発明が解決しようとする課題】 上記のような高速分野の回路基板においては、小型高密度化、高機能化の要求が強く、これに対応するために複雑で微細な加工を可能にするレーザー加工方法の応用が望まれていたが、低誘電回路基板が得られるフッ素樹脂基体は紫外線を吸収せず、アブレーションによる穿孔方法を用いることができなかった。

【0005】 一方、特開平4-120173号公報には、紫外線を吸収する染料をフッ素樹脂に混合することによってアブレーションを促進させる方法が提案されている。しかしながら、上記公知のフッ素系樹脂組成物に含有される染料は、フッ素系樹脂成形時の焼成温度で分解されその機能を十分に発揮できない。また、基板の機械強度、耐熱性、使用される高温における寸法安定性等が阻害される。

【0006】 また、特表平3-502075号公報には、フルオロ重合体材料をレーザー穿孔する方法が提案されており、フルオロ重合体に微小ガラス、シリカ、二酸化チタン、炭素繊維、微小気球、ケブラー（Kevlar）等を含有させた組成物が開示されている。このフルオロ重合体組成物では、基板の低誘電性が阻害される恐れがある。

【0007】 【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、アブ

3  
レーション加工用に好適なフッ素系樹脂組成物を提供することである。また、本発明の他の目的は、複雑な微細加工を施し得かつ機械的強度に優れた加工フッ素系樹脂基板の製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記従来技術における課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、フッ素樹脂と紫外域に吸収波長を有する樹脂、特に耐熱性に優れる樹脂を含有する組成物より成膜したフッ素系樹脂膜がアブレーション加工が容易で、且つ機械的強度に優れることを見出した。さらに、上記フッ素樹脂の結晶化度を制御することによって、該アブレーション加工の効率を大幅に向上できることを見いたしました。

【0009】本発明は、上記知見に基づき完成したものであって、次の要旨を有するものである。

(1)紫外域に吸収波長を有する樹脂とフッ素樹脂を含有してなるアブレーション加工用フッ素系樹脂組成物。

(2)フッ素樹脂100重量部に対して紫外域に吸収波長を有する樹脂が1～125重量部を含有してなる(1)記載のアブレーション加工用フッ素系樹脂組成物。

(3)フッ素樹脂分散液と紫外域に吸収波長を有する樹脂溶液または分散液を含有してなる(1)記載のアブレーション加工用フッ素系樹脂組成物。

(4)フッ素樹脂粉末と紫外域に吸収波長を有する樹脂粉末を含有してなる(1)記載のアブレーション加工用フッ素系樹脂組成物。

(5)紫外域に吸収波長を有する樹脂を膜状のフッ素樹脂に含有させてなる(1)記載のアブレーション加工用フッ素系樹脂組成物。

(6)紫外域に吸収波長を有する樹脂が、ポリイミド系樹脂である(1)～(5)のいずれかに記載のアブレーション加工用フッ素系樹脂組成物。

(7)上記(1)または(2)記載のフッ素系樹脂組成物にてフッ素樹脂含有膜を形成する工程と、このフッ素樹脂含有膜に紫外線レーザを照射する工程と、必要に応じてこの紫外線レーザを照射したフッ素樹脂含有膜を硬化させる工程とを有するアブレーション加工フッ素系樹脂基板の製造方法。

(8)フッ素樹脂含有膜が、(3)記載のフッ素系樹脂組成物を支持体に塗工した後、溶媒または分散媒を揮発させて形成される(7)記載の加工フッ素系樹脂基板の製造方法。

(9)フッ素樹脂含有膜が、(4)記載のフッ素系樹脂組成物を加熱加圧成形して形成される(7)記載のフッ素系樹脂基板の製造方法。

(10)フッ素樹脂含有膜が、(5)記載のフッ素系樹脂組成物にて形成される(7)記載のフッ素系樹脂基板の製造方法。

(11)フッ素樹脂含有膜中のフッ素樹脂の結晶化度が、広角X線回折法で測定して70%以上であることを特徴と

する(7)～(10)のいずれかに記載のフッ素系樹脂基板の製造方法。

【0010】以下、本発明をより詳細に説明する。本発明のフッ素系樹脂組成物は、紫外域に吸収波長を有する樹脂をフッ素樹脂に含有させてなることを特徴とする。フッ素樹脂としては、例えばポリテトラフルオロエチレン、トリクロロフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリビニリデンフルオロライド、ポリビニルフルオロライド、テトラフルオロエチレン-バーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体などが挙げられ、これらの一種または2種以上の混合物として用いることができる。上記フッ素系樹脂は、粉末や分散液の状態で用いられる。

【0011】上記フッ素系樹脂分散液に用いられる分散媒としては、フッ素樹脂を分散できるものであれば特に限定されるものではなく、例えば水やアルコール系、グリコール系、エーテル系、ケトン系、アミド系、芳香族炭化水素系などの有機溶剤が使用され、好ましくはアブレーション促進材として用いられる紫外域に吸収波長を有する樹脂と均一に混合させるために、その樹脂を溶解しうるもののが選択される。

【0012】紫外域に吸収波長を有する樹脂は、アブレーション促進材として用いられ、紫外域に吸収波長を有するものであれば、特に限定されることなく、熱可塑性、熱硬化性を問わず使用できる。例えば、芳香族環を有するポリアミド系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリイミド系樹脂などが挙げられ、それらの1種または2種以上の混合物が使用できる。なかでも耐熱性に優れるポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂などの使用が好ましく、特にポリイミド系樹脂は、フッ素樹脂と混合成膜して高温での焼成硬化後も機械特性等を損なわないので好ましい。このポリイミド系樹脂としては、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド等の熱可塑性ポリイミド、無水マレイン酸とジアミノジフェニルメタンのような芳香族ジアミンを原料に合成されるポリイミド、ポリアミノビスマレイミド等の熱硬化性ポリイミド等が例示される。また、ビロメリット酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物等のテトラカルボン酸二無水物と、4、4'-(ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルメタン、バラフェニレンジアミン等のジアミンとを反応させて得られるポリアミド酸のようなポリイミド前駆体、その他オリゴマー等も好適に使用できる。

40

【0013】なお、本発明では、有機溶媒に可溶で成膜が容易なポリイミド前駆体の使用が好ましい。このポリイミド前駆体は、300°C以上の高温で熱処理されることによって脱水縮合して閉環しポリイミドに転化され

る。

【0014】上記紫外域に吸収波長を有する樹脂は、粉末、溶液または分散液の状態で用いられる。溶液または分散液として用いる場合、その溶媒や分散媒としては、上記樹脂を溶解または分散できるものであれば特に限定されるものではなく、例えば水やアルコール系、グリコール系、エーテル系、ケトン系、アミド系、芳香族炭化水素系などの有機溶剤が使用でき、なかでもフッ素樹脂と混合する際に均一な混合を阻害しないフッ素系樹脂分散液の分散媒と相溶性のある、例えば水系やアルコール系の分散媒を用いることが好ましい。

【0015】本発明のフッ素系樹脂組成物は、例えば次に示す方法によって調製される。

①フッ素樹脂の水系分散液と、紫外域に吸収波長を有する樹脂溶液あるいは塩化などによって水溶性に変成した該樹脂溶液、または水に該樹脂を分散させた分散液とを、混合・分散する方法。

②アルコール系やアミド系などの有機溶媒系フッ素樹脂分散液と、紫外域に吸収波長を有する樹脂溶液または分散液とを、混合・分散する方法。その際、紫外域に吸収波長を有する樹脂用の媒体としては、フッ素樹脂分散液用の媒体と相溶性のある有機溶媒を使用することが好ましい。

③フッ素樹脂粉体と紫外域に吸収波長を有する樹脂粉体とをドライブレンドする方法。

④予め成膜したフッ素樹脂に紫外域に吸収波長を有する樹脂溶液を含有させる方法。当該方法は、例えば、フッ素樹脂を多孔性とし、紫外域に吸収波長を有する樹脂溶液を含浸させて、フッ素樹脂の孔に該樹脂を充填することによって行われる。

【0016】なお、上記の調製方法においては、フッ素樹脂および紫外域に吸収波長を有する樹脂を媒体に均一に分散、溶解させるために、長鎖アルキル基等を有する界面活性剤を添加してもよい。

【0017】上記フッ素系樹脂組成物においては、フッ素樹脂と紫外域に吸収波長を有する樹脂との混合比率は、重量比率換算でフッ素樹脂100重量部に対して紫外域に吸収波長を有する樹脂が1～125重量部、好ましくは3～60重量部、特に好ましくは5～30重量部である。アブレーション加工性は、紫外域に吸収波長を有する樹脂の混合比率が高いほど良好になるので、その混合比率が1重量部未満では、加工速度が遅く実用性に乏しく、一方、125重量部を越えると、逆にフッ素樹脂の低誘電特性を十分に発揮できなかったり、機械的強度に悪影響を及ぼす恐れがある。

【0018】なお、上記フッ素系樹脂組成物ひいてはフッ素系樹脂膜には、アブレーション加工性を阻害しない範囲で、かつ、フッ素系樹脂膜の低誘電性を阻害しない、また、機械的強度を低下させない範囲の量のガラス、シリカ、セラミックス、炭素繊維、ケブラーなどの

充填材を混合してもよい。この充填材の混合割合は、フッ素樹脂100重量部に対して20重量部以下、好ましくは5重量部以下が適当である。

【0019】本発明のフッ素系樹脂基板の製造方法は、上記フッ素系樹脂組成物からフッ素系樹脂膜を形成する工程と、このフッ素系樹脂膜に紫外線レーザを照射する工程と、この紫外線レーザを照射したフッ素系樹脂膜を硬化させる工程とを有することを特徴とする。

【0020】上記フッ素系樹脂膜は、前記フッ素系樹脂組成物を用い、例えば次に示す方法によって成膜することができる。

①液状のフッ素系樹脂組成物を、金属板（SUS板、銅板等）、セラミック板、シリコーンウエハーなどの支持体にキャスティングして乾燥させる方法。

②混合粉体よりなるフッ素系樹脂組成物を加熱圧縮成形した後、これを公知の方法にて薄く切削する方法。

③上記の方法に準じて製造された多孔質フッ素樹脂膜を成膜し、その多孔中に紫外域に吸収波長を有する樹脂の溶液または分散液を含浸させた後、加熱乾燥してその溶液または分散液を除去することによってなされる。

【0021】本発明では、上記フッ素系樹脂膜は、通常1～1000μm、好ましくは10～100μmの厚みに設定される。このフッ素系樹脂膜が1μm未満では、上記フッ素系樹脂膜が絶縁層として、機械的に実用上十分な機能を発揮できず、一方、1000μmを越えるとアブレーション加工に長時間を要し、また得られる孔形状も100μm径以下の微細孔を得ることが難しい。

【0022】なお、上記フッ素系樹脂膜の成膜に用いる支持体は、後述するアブレーション加工の際に機械強度が必要な場合や導電性を必要とする場合には、そのままの状態で使用される。

【0023】フッ素系樹脂膜中におけるフッ素樹脂の広角X線回折法による結晶化度は、70%以上、特に80%以上であることが好ましい。結晶化度が70%以上である場合には、アブレーション加工における加工効率が良好である。

【0024】なお、アブレーション促進材として結晶性耐熱性樹脂を用いたフッ素系樹脂組成物を対象として上記広角X線回折法によるフッ素樹脂の結晶化度を測定するときは、該結晶性耐熱性樹脂の影響を差し引いてフッ素樹脂のみの結晶化度をパラメーターとして評価する必要がある。

【0025】上記フッ素系樹脂膜は、所望の位置に貫通孔やピットホールあるいは溝を設けるために、紫外線レーザを照射してアブレーション加工が施される。この紫外線レーザの照射条件は、特に限定されるものではないが、通常ArF(193nm)、KrF(248nm)、XeCl(308nm)、XeCl(351nm)等のエキシマレーザー光が用いられる。例えば、0.005～10J/cm<sup>2</sup>のエネルギー密度の上記エ

キシマレーザー光を、縮小倍率0.1～20倍の光学系を介して、繰り返しパルス数1～3000Hzで、直接あるいは所望の形状のバターニングマスクを用いて上記フッ素系樹脂基板に所定時間照射することによって、これに100μm径以下の微細な貫通孔（スルーホール）を、例えば400孔/cm<sup>2</sup>の高密度で形成したり、さらに上記紫外線レーザーの照射エネルギー量を制御することによって、基板を完全に突き抜けていないビットホールや溝を設けるなどの微細加工を施すことができる。

【0026】なお、上記紫外線レーザーの照射においては、そのエネルギー密度を、例えば0.1J/cm<sup>2</sup>以上、好ましくは0.5J/cm<sup>2</sup>以上と高くし、また、光学系の縮小倍率を、例えば3倍以上、好ましくは5倍以上と高くし、また、繰り返しパルス数を、例えば50Hz以上、好ましくは200Hz以上と大きくすると、アブレーション加工効率が向上するようになり好ましい。

【0027】上記アブレーション加工にて微細加工が施されたフッ素系樹脂膜は、必要に応じて加圧を併用して、フッ素樹脂の溶融点以上に加熱してフッ素樹脂を溶融した後、所定の冷却速度にて冷却させて、上記フッ素系樹脂膜を硬化させる。この硬化処理によって、フッ素系樹脂膜の機械強度が向上するようになる。

【0028】上記アブレーション加工によって形成されるスルーホールには、電解メッキ、無電解メッキ、金属蒸着法などを用いたり、あるいは導電性樹脂ペーストや溶融金属などを用いることによって、スルーホール孔内壁に金属を付着させるか、または、孔全体に金属を充填して、回路基板の厚み方向の電気導通路とすることができる。さらに孔の開口部よりも外方へ該金属部を盛り上げて、マッシュルーム状、リベット状等の形状となるパンプ状とし、外部配線との電気接続端子とすることもできる。このパンプ状電極（端子）を形成することによって、電気接続が確実になれるようになり好ましい。

【0029】また、貫通していないビットホールや溝は、上記と同様の方法を用いて中間層までの導通路を形成したり、外部部品を装填するデバイスホールとしたりして、外部配線端子との電気接続や外部部品装填のためなどの位置合わせなどに用いられる。

【0030】本発明のフッ素系樹脂基板は、電気導通路が高密度に形成された配線ピッチを有するので、回路基板の小型化、高密度化が可能であり、また、電気信号の高速応答が可能となる。

【0031】

【作用・効果】本発明のアブレーション加工用フッ素系樹脂組成物によれば、フッ素系樹脂に紫外線に吸収波長を有する樹脂を含有させたので、アブレーション加工によって容易に、効率よく微細加工が可能となり、しかもフッ素系樹脂の焼成硬化後の機械的強度特性を十分に発揮しそる。また、本発明の加工フッ素系樹脂基板の製造方法によれば、上記フッ素系樹脂組成物からフッ素系樹

脂膜を成膜しているので、該フッ素系樹脂膜に紫外線レーザーを照射することによってアブレーション加工が可能になる。また、フッ素系樹脂膜中のフッ素樹脂の結晶化度を70%以上に設定した場合は、紫外線レーザーの照射によって、フッ素樹脂の結晶部分が破壊されやすくなる。また、本発明の方法によって加工によって、フッ素系樹脂基板に、電気導通路を高密度に形成しそるで、回路基板の小型化、高密度化が、また、電気信号の高速応答が可能になる。

【0032】

【実施例】以下に、本発明をより具体的に説明するために実施例を示す。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、フッ素樹脂の結晶化度は、広角X線回折法で測定した値である。

実施例1

N-メチル-2-ピロリドン中でピロメリット酸二無水物と4、4'-ジアミノジフェニルエーテルを等モル比で重合させて得られたポリイミド前駆体溶液（固形分20%）100gと、ポリテトラフルオロエチレン粉末

〔（株）喜多村製KTL-8N〕をN-メチル-2-ピロリドン中に分散させたディスバージョン（固形分25重量%）400gを混合し、この混合液を銅板上に塗布して70°Cで1時間、100°Cで1時間、160°Cで1時間乾燥させ、さらに、この塗膜を300°Cで1時間、400°Cで30分間処理することによってこれを焼成硬化させて、20μm厚のフッ素系樹脂塗膜を得た。この樹脂塗膜中におけるポリテトラフルオロエチレンの結晶化度は70%であった。この塗膜に0.25J/cm<sup>2</sup>のエネルギー密度のKrF（248nm）エキシマレーザー光を、縮小倍率5倍の光学系を介して、繰り返しパルス数250Hzで、マスクを用いて1秒間照射することによって、これに銅板まで達する100μm径の微細貫通孔を300μmピッチで形成し、微細貫通孔が形成されたフッ素系樹脂層と銅層からなる基板を得た。

【0033】実施例2

トリエチレングリコール中でブタンテトラカルボン酸とジアミノジフェニルメタンを等モル比で重合させて得られたポリイミド前駆体溶液（固形分30%）100gを150°Cで処理した後に、アンモニア水10ml添加し、これをテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロブロピレン共重合体ディスバージョン（ダイキン社製ネオフロンND-1）を水中に分散させたディスバージョン（固形分40重量%）500gに混合し、この混合液をSUS板上に塗布して70°Cで30分、100°Cで1時間乾燥させ35μm厚のフッ素系樹脂塗膜を得た。この樹脂塗膜中におけるテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロブロピレン共重合体の結晶化度は85%であった。この塗膜に0.15J/cm<sup>2</sup>のエネルギー密度のKrF（248nm）エキシマレーザー光を、縮小倍率3倍の光学系を介して、繰り返しパルス数100Hz

40

50

で、マスクを用いて0.1秒間照射することによって、1mm径の深さ10μmのピットホールを5mmピッチで形成した。その後、この塗膜を300°Cで30分間、400°Cで30分間処理することによってこれを焼成硬化させ、凹形状が形成されたフッ素系樹脂層とSUS層からなる基板を得た。

【0034】実施例3

ジメチルアセトアミド中でビフェニルテトラカルボン酸二無水物とバラフェニレンジアミンを等モル比で重合させて得られたポリイミド前駆体溶液（固形分20%）50gにトリエチルアミンを30g加え十分に混合し、これに水70gを加えて水溶液とする。この水溶液とポリテトラフルオロエチレンディスパージョン（デュポン社製 XAD-934-AIF）を水中に分散させたディスパージョン（固形分40重量%）500gとを混合し、この混合液を銅板上に塗布して70°Cで1時間、100°Cで30分間、130°Cで30分間乾燥させ50μm厚のフッ素系樹脂塗膜を得た。この樹脂塗膜中におけるポリテトラフルオロエチレンの結晶化度は80%であった。この塗膜に1.5J/cm<sup>2</sup>のエネルギー密度のXeCl(308nm)エキシマレーザー光を縮小倍率5倍の光学系を介して、繰り返しパルス数200Hzで、マスクを用いて0.2秒間照射することによって、これに銅板まで達する50μm径の微細貫通孔を100μmピッチで形成した。その後、この塗膜を300°Cで1時間、400°Cで30分間処理することによってこれを焼成硬化させ、微細貫通孔が形成されたフッ素系樹脂層と銅層からなる基板を得た。

【0035】実施例4

ビロメリット酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを等モル比で重合させて得られたポリイミド粉末100g、ポリテトラフルオロエチレン粉末（商品名ポリフロンM-31 ダイキン社製）100gと、テトラフルオロエチレン-バーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体粉末（三井デュポンフロロケミカル社製MP-10）100gをボールミルで混合し、この混合粉末を内形状が30mmφ×50mmLの円筒状金型に充填して、380°Cで300kg/cm<sup>2</sup>で5時間加熱加圧焼成して成形した。このブロック体を切削し、150μm厚のフッ素系樹脂膜を得た。この樹脂膜中におけるポリテトラフルオロエチレンの結晶化度は65%であり、テトラフルオロエチレン-バーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体の結晶化度は65%であった。この塗膜に0.25J/cm<sup>2</sup>のエネルギー密度のKrF(248nm)エキシマレーザー光を、縮小倍率5倍の光学系を介して、繰り返しパルス数250Hzで、マスクを用いて2秒間照射することによって、これを貫通する200μm径の微細貫通孔を400μmピッチで形成した。

【0036】実施例5

ポリテトラフルオロエチレン（ダイキン社製 ポリフロンF-104）のブロック体を切削、延伸して得た多孔質膜（20μm厚、開孔率15%）をビスマレイミド・トリアジン樹脂のメチルエチルケトン溶液（固形分10%）に1時間含浸させ、100°Cで1時間、200°Cで30分間、250°Cで30分間処理してフッ素系樹脂膜を得た。この樹脂膜中におけるポリテトラフルオロエチレンの結晶化度は70%であった。この塗膜に0.20J/cm<sup>2</sup>のエネルギー密度のKrF(248nm)エキシマレーザー光を、縮小倍率5倍の光学系を介して、繰り返しパルス数250Hzで、マスクを用いて1秒間照射することによって、これを貫通する100μm径の微細貫通孔を400μmピッチで形成した。

【0037】比較例

ポリテトラフルオロエチレンを水中に分散させたディスパージョン（固形分40%）を銅板上に塗布して70°Cで1時間、100°Cで30分間、130°Cで30分間乾燥させ20μm厚のフッ素系樹脂塗膜を得た。この塗膜に1J/cm<sup>2</sup>のエネルギー密度のKrF(248nm)エキシマレーザー光を、縮小倍率3倍の光学系を介して、繰り返しパルス数250Hzで、マスクを用いて10秒間照射した。塗膜表面が黒色化して焦げたが、これに銅板まで達する貫通孔を形成することはできなかった。

【0038】

【発明の効果】本発明のアブレーション加工用フッ素系樹脂組成物によれば、フッ素系樹脂を焼成する高温度によっても紫外線を吸収する樹脂が分解されず、また、充填材等を含有させていないので、この組成物から成膜されたフッ素系樹脂膜は、機械強度に優れる。また、フッ素系樹脂組成物から成膜されたフッ素系樹脂膜には、紫外域に吸収波長を有する樹脂が均一に混合されているので、フッ素系樹脂膜に紫外線照射することによって、微細なアブレーション加工が可能になる。

【0039】また、本発明のフッ素系樹脂基板の製造方法によれば、フッ素系樹脂膜に紫外線レーザー光を照射することによって、微細な貫通孔を高密度で形成したり、フッ素系樹脂膜を完全に突き抜けていないピットホールや溝、また、中間層までの導通路を容易にアブレーション加工できる。また、フッ素系樹脂膜中のフッ素樹脂の結晶化度を70%以上に設定しているので、アブレーション加工を効率的に実施できる。

【0040】また、本発明のフッ素系樹脂基板は、低誘電特性かつ機械特性に優れ、また、高密度の配線ピッチを有するので、小型高密度化、高機能化され、また、電気信号応答の高速化された低誘電回路基板を提供できる。

フロントページの続き

(51)Int.C1.	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 127/12	P F J			
179/08	P L Z			
H 0 5 K 1/02	Z			
// H 0 1 L 23/14				

(72)発明者 森田 尚治  
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(72)発明者 日野 敦司  
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内